

Materiales poliméricos con capacidad para retener iones metálicos con impacto en el medio ambiente

Bernabé L. Rivas*

Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile

Resumen

La gran variedad de polímeros disponibles así como la posibilidad de su diseño, los convierten en materiales interesantes para diversas aplicaciones. Una de las propiedades que viene adquiriendo una mayor atención es su capacidad de capturar iones metálicos presentes en medios acuosos. El presente artículo describe en forma general dos metodologías, una homogénea y otra heterogénea, para la recuperación de iones metálicos que tienen importancia por sus efectos nocivos al medio ambiente. El sistema homogéneo utiliza polímeros solubles en agua que contienen grupos ligados, poli-quelatógenos (*retención en fase líquida asistida por polímeros*, RFLP), mientras que el heterogéneo emplea resinas insolubles en agua y solventes orgánicos comunes, y se utiliza los métodos *Batch* y en *Columna*.

Palabras clave: polímeros, poli-quelatógenos, extracción de iones metálicos

Introducción

Los materiales poliméricos son de creciente interés por la potencialidad que representan para recuperar iones metálicos desde soluciones acuosas. Por otro lado, es un desafío poder reducir, sino eliminar la presencia de iones metálicos que son nocivos para el medio ambiente¹⁻²². Los polímeros pueden ser de origen natural como la celulosa, quitina, almidón o bien sintéticos tales como poli(acrilamida), poli(ácido acrílico), poli(etilenimina), poli(ácido 4-estirensulfónico), poli(4-vinil piridina). Los átomos coordinantes más comunes presentes en una cadena de polímero, ya sea en la cadena central o lateral, son: nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Para aquellos

polímeros en que el proceso de interacción polímero-ion metálico involucra un proceso de intercambio iónico, el grupo más común es el de amonio cuaternario.

Los polímeros pueden ser insolubles en agua y solventes orgánicos, que corresponden a matrices macromoleculares entrecruzadas, esto es las denominados *resinas*, o también polímeros solubles en agua con grupos quelantes, denominados, *poliquelatógenos*.

Las propiedades complejantes de una función ligante están determinadas por una variedad de características estructurales del entorno del soporte polimérico como la naturaleza de la cadena principal, naturaleza del agente entrecruzador, grado de entrecruzamiento, separación de la función ligante de la cadena principal y además deben poseer una estructura que permita la adecuada difusión del(los) ión(es) hacia el sitio de intercambio o coordinación, fenómeno que depende de la extensión del grado de hinchamiento, solvatación, del tamaño del poro efectivo, del volumen del poro y de la estabilidad química y mecánica de las resinas en las condiciones particulares de trabajo²³⁻²⁷. La investigación de la relación de todos estos factores con la reactividad de los grupos funcionales unidos a la cadena principal, forman la base de los polímeros funcionales²⁸⁻²⁹.

Con respecto a lo anterior, si bien es cierto las características de una resina pueden variar desde un gel blando a un material muy duro, al menos las siguientes cuatro propiedades son deseables para estos materiales: a) alta selectividad, b) alta fuerza mecánica, c) cinética rápida y d) resistencia a nivel de partículas³⁰.

Desafortunadamente las dos últimas propiedades son competitivas, esto es un gel tiene una cinética rápida, con lo cual se logra rápidamente el equilibrio ligando-ion metálico, pero su resistencia a nivel de partícula es muy débil, lo cual

* E-mail: brivas@udec.cl

hace imposible su aplicación, por ejemplo en método en columna. Por otro lado, las resinas con alta resistencia de partículas tienen una cinética muy lenta. De allí que se debe lograr un compromiso entre ambas propiedades.

Hay dos tipos principales de procesos que juegan un rol importante en la extracción de iones metálicos: procesos líquido-líquido y procesos sólido-líquido.

En este artículo se entregarán antecedentes generales sobre los procesos sólido-líquido, en el cual se utilizan *resinas* y del proceso en fase homogénea de *retención en fase líquida asistida por polímeros* (RFLP) en el cual se utilizan polímeros solubles en agua denominados *poliquelatógenos* en combinación con membranas de ultrafiltración.

Los iones metálicos más estudiados por su impacto en el medio ambiente son Hg(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Al(III), entre otros.

Materiales Poliméricos Extractantes de Metales

Polímeros insolubles en agua, resinas

Los polímeros insolubles (resinas) son aquellos polímeros que no son solubles en agua ni en solventes orgánicos comunes, esto se debe a su estructura polimérica entrecruzada. Para obtener una red tridimensional del polímero se usan especies entrecruzantes que contienen dos dobles enlaces, las cuales se incorporan en el proceso de síntesis, algunas de estas son, 1,4-divinilbenceno, N,N'-metileno-bis-acrilamida, dependiendo de las propiedades de solubilidad de los monómeros.

La magnitud de la unión entrecruzada depende de las proporciones usadas de los diferentes monómeros en las etapas de polimerización. Los rangos prácticos de los agentes de entrecruzamiento están entre 4 mol% y 16 mol%. Resinas con pocas uniones entrecruzadas tienden a ser muy hidrofílicas y cambian de dimensión marcadamente, dependiendo de cuales iones están siendo unidos.

Entre las resinas destacan aquellas de intercambio iónico que se caracterizan por la presencia en su estructura de grupos que contienen una función ácida, sulfónica o carboxílica, tipo $-SO_3H$ o $-CO_2H$, capaces de fijar cationes minerales u orgánicos y de intercambiarlos entre sí, o por el ion hidrógeno H^+ .

En los procesos de extracción mediante el uso de resinas de iones metálicos desde una solución acuosa, en general, se utilizan dos métodos, uno discontinuo, *Batch*, y otro continuo en *columna*. Este último si bien tiene mayores requerimientos de la resina como un adecuado tamaño de grano, estabilidad química y grado de hinchamiento, es el que permite la utilización a nivel industrial de las resinas para el tratamiento de aguas o de residuos contaminantes con iones metálicos.

En la mayoría de los casos el ion metálico que se requiere recuperar existe en muy bajas concentraciones junto con otros iones. Por ello, es importante obtener resinas altamente selectivas para un respectivo ion. Una técnica que se ocupa a menudo para recuperar iones metálicos desde solución acuosa es la *extracción por solvente* que utiliza compuestos extractantes organofílicos líquidos, normalmente disueltos en solventes orgánicos que luego son contactados con la solución acuosa que contiene los iones metálicos. En esta técnica el(los) ion(es) metálico(s) es(son) extraído(s) mediante intercambio iónico o mecanismo de coordinación³¹⁻³², sin embargo, la gran pérdida de solvente puede ser una desventaja significativa. Por lo tanto las resinas de intercambio iónico o quelantes ofrecen una alternativa ideal con respecto a la *extracción líquido-líquido* debido a su estabilidad a largo plazo y facilidad de un continuo funcionamiento.

La mayoría de los estudios de resinas quelantes o de intercambio iónico están relacionados con la adsorción de ciertos iones metálicos específicos desde una solución acuosa en un rango de pH 1-10³³. Los primeros estudios de interacción de polímeros con iones metálicos, se han realizado con resinas de intercambio iónico. En este contexto, diversos autores han informado la síntesis de una amplia variedad de polímeros capaces de retener diferentes iones metálicos.

Bartulín y col.³⁴⁻³⁵ y posteriormente Rivas y col.³⁶⁻³⁹ sintetizaron e hicieron un estudio sistemático de caracterización, retención en función del pH, cinética, capacidad máxima de retención y obtención de parámetros termodinámicos de diversas resinas como poli(etilenimina), poli(acrilamida) y sus derivados, poli(4-vinilpiridina) y sus respectivos copolímeros. Los iones metálicos estudiados han sido: Fe(II), Fe(III), Cu(II), U(VI), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cr(II) y Cd(II), encontrándose que las resinas derivadas de 4-vinilpiridina y etilenimina presentan una alta retención para los iones U(VI) y Cu(II).

Por su parte, Egawa y col.⁴⁰⁻⁴³ obtuvieron resinas con grupos amino y mercapto, estudiando su comportamiento frente a

iones como: Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II), Ag(II), Pb(II), Zn(II), Pb(II), Zn(II) y Ca(II), a diferentes valores de pH y temperatura.

Jese y col.⁴⁴⁻⁴⁵ han realizado estudios de retención de Cu(II), Cr(III), Mn(II), Pb(II) y Cd(II) variando la cantidad de entrecruzador en la resina, además han realizado estudios de ciclos y temperatura.

Mathew y col.⁴⁶⁻⁴⁷ han realizado estudios de retención para Ga(III), In(III), Bi(III), Sn(IV), La(III), Y(III), Cr(III), Ti(IV), V(V) y Be(II) usando resinas de epoxi-taninos, para investigar el efecto del pH en la retención, efecto del eluyente, efecto del volumen en la alimentación de la columna, y estudio de la interferencia de otros iones presentes en la solución.

Uno de los polímeros más estudiados ha sido la poli(4-vinilpiridina), P(4-VPi) y los derivados de ésta. Un ejemplo de ello es la resina poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico-co-4-vinilpiridina), P(APSA-co-VPi), que presenta una alta eficiencia y selectividad para iones Hg(II)⁴⁸.

Los resultados de retención por la resina P(APSA-co-VPi) muestran una disminución considerable de la retención en presencia de los grupos piridínicos, a pH 5 de los iones Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) y Zn(II), en cambio a pH 2 la retención de Hg(II) es de un 99%.

Los átomos de nitrógeno en medio ácido están protonados, particularmente a pH entre 1-2. El anión NO_3^- proviene del ácido usado para ajustar el pH de las soluciones (HNO_3).

El que la retención de Hg(II) sea alta en comparación con los otros iones metálicos (99%) se debe posiblemente a que para este ión existe un proceso de intercambio iónico con los grupos piridínicos protonados debido a la formación de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

La resina P(APSA-co-VPi) presenta ya a los 5 minutos de contacto una retención del 99% de Hg(II), lo cual reduce los costos en tiempo a nivel industrial, ya que presenta una cinética rápida de retención considerando que la reacción ocurre en fase heterogénea. La capacidad máxima de retención determinada luego de tres contactos resina-solución de iones Hg(II) es de 0,76 meq por gramo de resina.

La Figura 1 muestra la capacidad de retención y de elución en HClO_4 1M mediante el método columna. Esta resina luego

de cuatro contactos ha perdido menos de un 20% de su capacidad de retención lo que se considera adecuada.

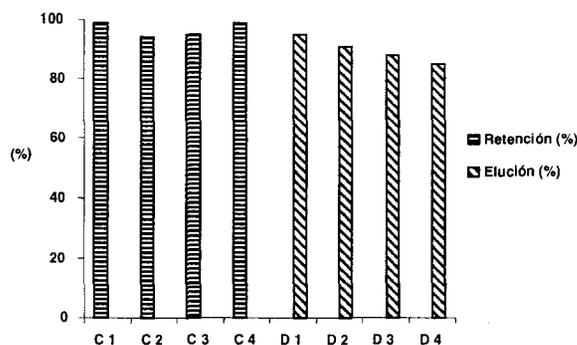


Figura 1. Ciclos de carga (C) y de descarga (D) de Iones Hg (II) de la resina P(APSA-co-VPi). Método columna.

Polímeros solubles en agua, poliquelatógenos

Los polímeros sintéticos solubles en agua son de gran interés en áreas tales como: descontaminación ambiental y quelación de iones metálicos, ya que son capaces de retener una serie de metales que causan daños a la salud debido a su elevada toxicidad⁴⁹.

Los polímeros solubles en agua con capacidad para coordinar iones metálicos se denominan *poliquelatógenos*. Se han realizado estudios en ésta área, particularmente en la síntesis y las propiedades de estos polímeros solubles que contienen grupos o átomos ligandos y grupos coordinantes⁵⁰⁻⁸⁰. Las rutas de síntesis más comunes para la obtención de este tipo de matrices poliméricas es la vía radicalaria y la reacción polímero-análogo, mediante la cual es posible incorporar uno o más grupos funcionales ligandos a la cadena macromolecular.

En general, hay tres aspectos que deben cumplir estos polímeros quelantes solubles en agua:

- Suficiente capacidad solubilizante en agua de los polímeros.
- Gran número de grupos funcionales del agente complejante, para lograr una alta capacidad.
- Un alto peso molecular, que permita una separación fácil mediante métodos usuales del ión metálico no unido al polímero.

La solubilidad en agua es una consecuencia del alto contenido de grupos hidrofílicos, tales como: amino, hidroxilos,

piridina, ácido carboxílicos, amida, ácido fosfónico y ácido sulfónico, que son los grupos funcionales más estudiados.

Los *poliquelatógenos* son homo- o copolímeros obtenidos fundamentalmente por vía radicalaria. Los copolímeros otorgan la versatilidad de variar las propiedades químicas y físicas de los polímeros como también variar la eficiencia y/o la selectividad de la retención de los iones metálicos. De allí la importancia de determinar la composición copolimérica la cual se realiza generalmente mediante análisis espectroscópico.

En general, para esta técnica RFLP se utilizan polímeros con masas molares mayores a 10.000 Daltons.

Técnica de Retención en Fase Líquida asistida por Polímeros (RFLP)

Con el objeto de incrementar la eficiencia de estos polímeros funcionales solubles en agua, *poliquelatógenos*, se utilizan en combinación con membranas de ultrafiltración. Ésta técnica se denomina *Retención en fase líquida asistida por polímeros (RFLP)*, la cual fue aprobada como tal en 1994 por la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC⁶³.

La técnica RFLP utiliza soluciones de *poliquelatógenos* en combinación con membranas de filtración de distintos límites de exclusión de pesos moleculares en las cuales se puede conseguir una mayor eficiencia en la separación de iones metálicos. Los iones metálicos que presentan una alta interacción con el polímero permanecen retenidos por éste en la celda, mientras que los otros iones son eluidos a través de la membrana de ultrafiltración.

Esta técnica de ultrafiltración se basa en la separación de acuerdo al tamaño molecular, esto es, la separación de moléculas de mayor tamaño como los polímeros, copolímeros, como también de los complejos polímero-metal, de aquellas especies de bajo peso molecular como los iones metálicos que no han formado complejos con los *poliquelatógenos*. Para esta separación se emplean membranas de porosidad conocida, la cual viene instalada en una celda de ultrafiltración que está cerrada herméticamente y conectada a un depósito (reservorio) y a una fuente de presión (ver Figura 2).

Dentro de la celda y por sobre la membrana de ultrafiltración, se deposita una solución del polímero o copolímero, la cual con ayuda de la fuente de presión (N_2) y de un líquido

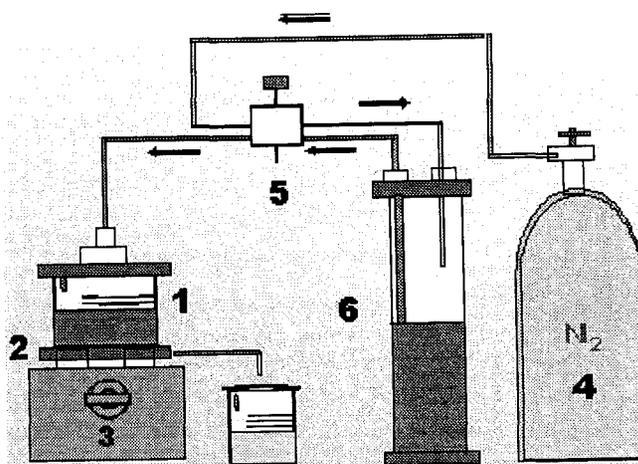


Figura 2. Instrumental utilizado en la técnica de ultrafiltración. 1 Celda, 2 Membrana, 3 Agitador Magnético, 4 Fuente de presión (N_2), 5 Selector y 6 Reservorio.

colocado en el reservorio, se crea un flujo de líquido que pasa a través de la celda. Los solutos que son de menor tamaño que el del poro de la membrana pasarán a través de ella, mientras que los que son de mayor tamaño quedarán retenidos en el interior de la celda (ver Figura 3).

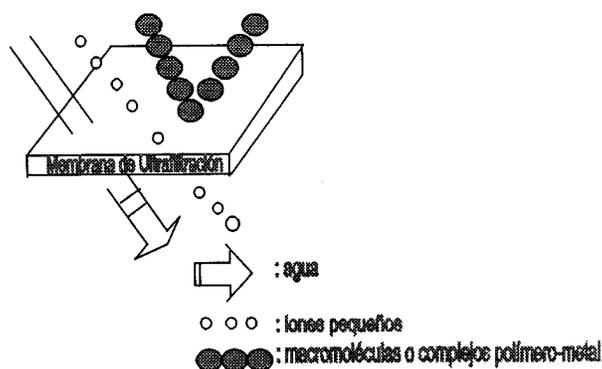


Figura 3. Proceso de ultrafiltración.

Esta técnica además se utiliza para fraccionar polímeros solubles en agua, *poliquelatógenos*, los cuales se disuelven en agua hasta obtener una concentración de 0,5% (que es lo que acepta la membrana). Luego se pasan por las membranas de ultrafiltración de distinto límites de exclusión de masa molecular (en un rango de 3000 a 300.000 D) para obtener diferentes rangos de pesos moleculares. Estas soluciones que contienen el polímero se preconcentran y luego se liofilizan. Las membranas más utilizadas para la ultrafiltración corresponden a aquellas con límites de exclusión de pesos moleculares > 100.000 D, > 10.000 D < 100.000 D y > 3.000 D < 10.000 D.

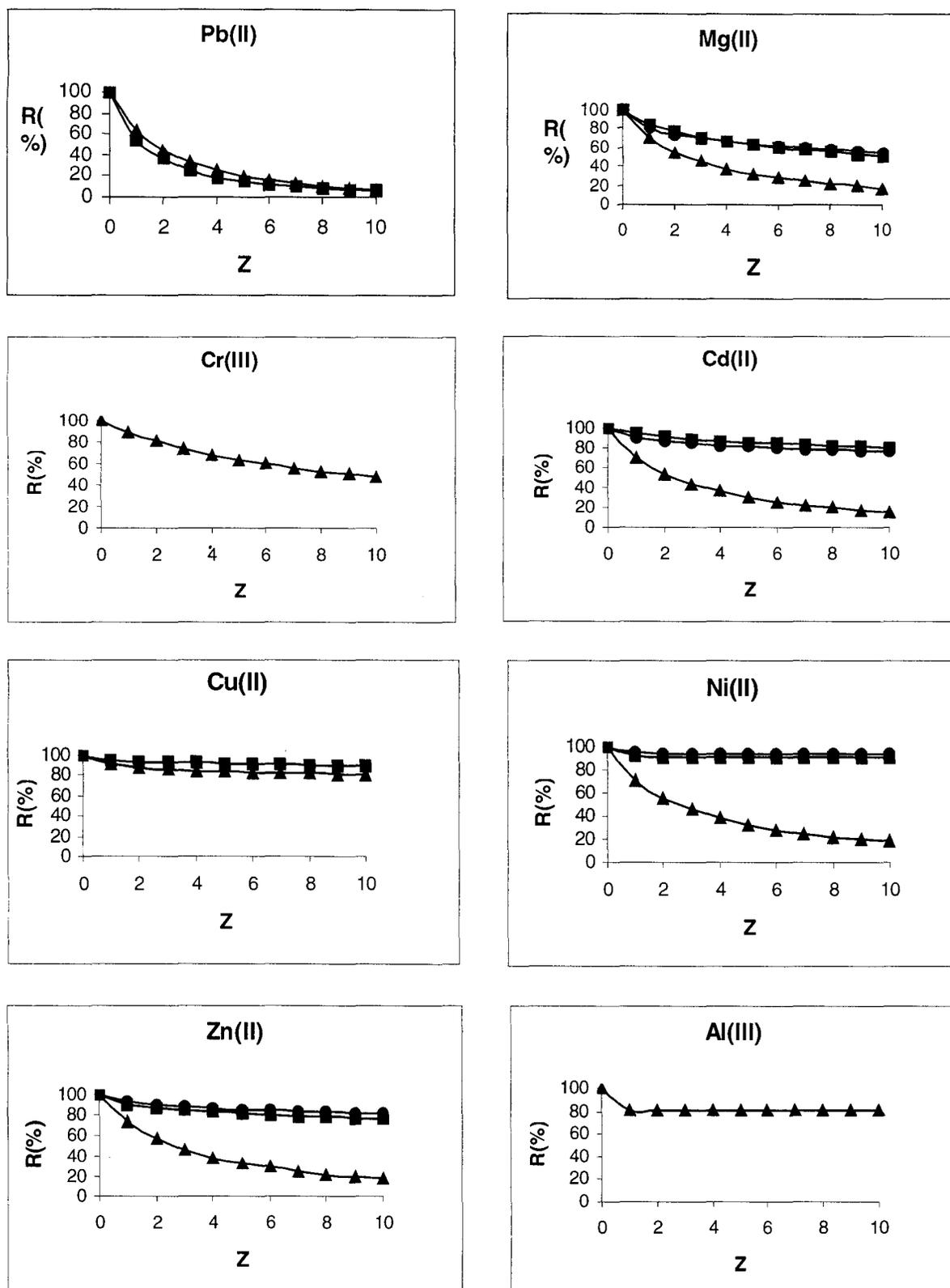
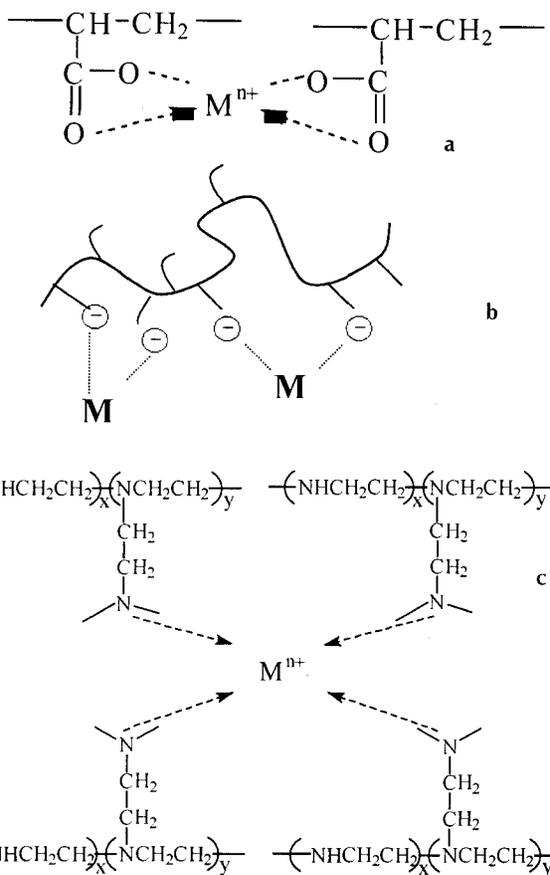


Figura 4. Perfiles de retención para poli(etilenimina) fracción > 100.000 D, a pH 3

a pH 3 (▲), 5 (■) y 7 (●).



Esquema 1. Posible mecanismo de interacción polímero-ion metálico para a) grupo carboxilato (formación de complejo) b) grupo sulfonato (interacción electrostática) y c) grupo amina.

La versatilidad de esta técnica es muy amplia, ya que permite el estudio de las interacciones entre los polímeros y los diferentes iones metálicos. Este proceso se realiza colocando en la celda de ultrafiltración una solución del polímero previamente fraccionado en conjunto con los iones metálicos a estudiar. Posteriormente, se ultrafiltra la solución, eluyendo con agua al pH que se está realizando el contacto, vale decir, 1, 3, 5 o 7 (método de lavado). Cada uno de los iones metálicos que interactúen con el polímero quedará retenido en la celda, mientras que los que no lo hagan pasarán a través de la membrana al ultrafiltrado.

Para cuantificar la interacción entre el *poliquelatógeno* y el ión metálico, se determinan los perfiles de retención (%R) vs. el factor de filtración (Z). Este último se define como la relación entre el volumen en el filtrado (V_f) y el volumen en la celda (V_0).

Uno de los *poliquelatógenos* mas estudiados es la poli(etilenimina) (PEI) ramificada que es un polímero

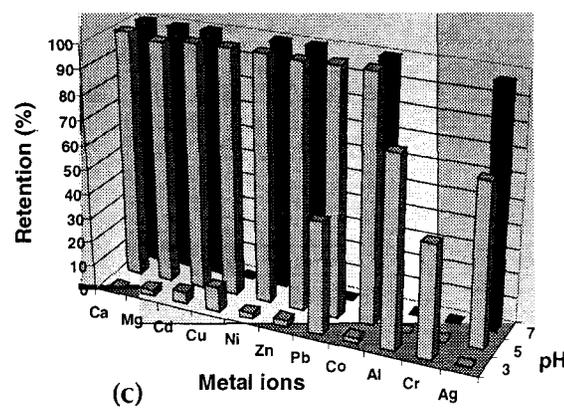
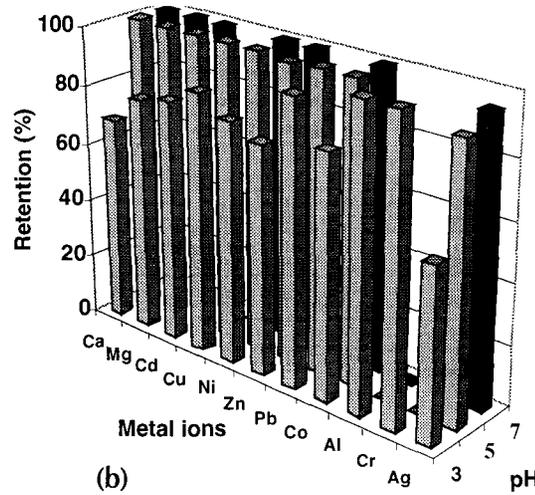
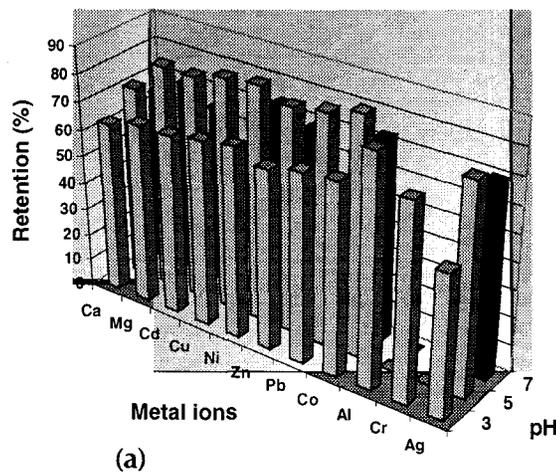


Figura 5. Propiedades de retención de iones metálicos de (a) poli(ácido estireno sulfónico-co-ácido maleico) sal sódica, P(ASS-co-AM) 3:1, (b) poli(ácido estireno sulfónico-co-ácido maleico) sal sódica, P(ASS-co-AM) 1:1 y (c) poli(ácido acrílico-co-ácido maleico) sal sódica, P(AA-co-AM) 1:1 a Z = 10 y diferentes pH.

heterocadena mas simple que contiene grupos aminos primarios, secundarios y terciarios. La Figura 4 muestra los perfiles de retención de este *poliquelatógeno* a distintos pH. Los grupos amino presentan una alta afinidad para los iones metálicos Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), a pH 5 y de Al(III) a pH 3. A medida que aumenta el pH, los grupos aminos se van deprotonando, de manera que el par de electrones del átomo de nitrógeno queda más disponible para coordinar con los iones metálicos a diferencia de un pH muy ácido en el cual el ion metálico debe competir con el protón. El mecanismo de interacción amino-ion metálico más aceptado se muestra en el Esquema 1.

Otros grupos funcionales importantes son los ácido carboxílico y ácido sulfónico. Ambos grupos, un ácido débil y el otro ácido fuerte es posible tenerlos en la estructura de un polímero a través de una reacción de copolimerización. La Figura 5 muestra las propiedades de retención de iones metálicos de estos tipos de copolímeros, en que se observa los distintos comportamientos de retención de ambos grupos funcionales dependiendo de la acidez del medio. Se sugiere que en el caso del ácido carboxílico, predomina la formación de complejos y de allí la mayor dependencia con el pH, ya que es necesario una adecuada concentración de grupos

carboxilatos para la formación de complejos polímero-ion metálico, ya que a pH mas ácidos hay competencia de los protones con los iones metálicos. A diferencia de los grupos carboxilatos, con los grupos sulfonato predomina la interacción de tipo electrostática con los iones metálicos y de allí la menor dependencia con el pH (ver Esquema 1).

En resumen, se han descrito en forma general dos métodos versátiles para la recuperación de iones metálicos, especialmente de aquellos con impacto en el medio ambiente, desde una solución acuosa, uno homogéneo con la utilización de polímeros solubles en agua con grupos ligandos, poliquelatógenos, (*retención en fase líquida asistida por polímeros*, RFLP) y el otro heterogéneo mediante el uso de polímeros insolubles en agua y solventes orgánicos comunes, resinas para lo cual se utilizan los métodos *Batch* y en *Columna*.

Agradecimientos

Se agradece a FONDECYT (Proyectos N° 1030669, 8990011) y a la Dirección de Investigación, Universidad de Concepción el apoyo financiero otorgado.

Referencias

- Geckeler, K.E., Lange G., Eberhard, H., Bayer, E. *Pure Appl. Chem.*, **1980**, *52*, 1883.
- Rivas, B.L., Geckeler, K.E., *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, *102*, 171.
- Rivas B.L., Bartulin, J., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **1986**, *31*, 37.
- Navarro, R., Sumi, K., Matsumura, M. *Wat. Sci. Tech.*, **1968**, *38*,195.
- Kaliyappan, T., Kannan, P., *J. Polym. Sci.*, **1996**, *34*, 3551.
- Kim, B.S., Lim, S.T., *Carbohydr Polym.*, **1999**, *39*, 217.
- Suh, J., Park, H.S., *Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 1197.
- Xie, J.Z., Chang, H.L., Kilbane J.J., *Bioresource Technology*, **1996**, *57*, 127.
- Arévalo, E., Rendueles, M., Fernández, A., Rodrigues, A., Díaz, M., *Technol.*, **1998**, *13*, 37.
- Lindsay, D., Sherrington, D.C., Greig, J.A., Honcok, R.D., *React. Polym.*, **1990**, *12*, 59 .
- Biswas, M., Mukherjee, A., *Adv. Polym. Sci.*, **1991**, *115*, 91.
- Şlih, B., Denizli, A., Engin, B., Piskin, E., *Reactive Functional Polym.*, **1995**, *27*, 199.
- Gutano, V., Luca, C., Turta, C., Sofranschi, V., Cherdivarenco, M., Simioescu, B.C., *J. Appl. Polym.Sci.*, **1996**, *59*,1371.
- Chaudhari, S., Tare, V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *71*, 1325.
- Kondo, K., Matsumoto, M., Okamoto, K., *J. Chem. Engn. Japan*, **1999**, *32*, 217.
- Li, W., Shen, Z., Zhang, Y., *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *35*, 955.
- Alexandratos, S.D., Bates, M.E., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2905.
- Tomoi, M., Yamaguchi, K., Ando, R., Kantake, Y., Aosaki, Y., Kubota, H. *J. Appl. Sci.*, **1997**, *64*, 1161.
- Maxim, S., Flondor, A., Bunea, I., Luca, C., Rabia, I., Zeruk, J., Iayadene, F., Guettaf, H., *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1387.
- Mathew, B., Madhusadan, P.M., Pillai, V.N.R., *Pure Appl. Chem.* **1998**, 429 .
- Akelah, A., Sherrington, D.C., *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 557 .
- Siyon, T., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *36*, 405.
- Wheaton, R.M., Seamster, A.H., Ion Exchange. Kirk Othmer, Enc. Chem. Tech., 1963, 11, 871.
- Avny, J.A., Porath, D., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1976**, *10*, 1193.
- Rivaš, B.L., Maturana, H.A., Perich, I.M., Pereira, E., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **1994**, *39*, 211.

26. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Perich, I.M., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **1992**, *37*, 189.
27. Nonogaki, S., Makishima, S., Yoneda, Y., *J. Phys. Chem.*, **1958**, *21*, 601.
28. Nishide, H., Shimadzu, N., Tsuchida, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, *27*, 4161.
29. George, B.K., Pillai, V.N.R., *Polymer*, **1989**, *30*, 178 .
30. Hudson, M.J. Ion Exchange, Sci. and Tech., Rodriguez , A.E., (Ed), (1986).
31. Shuun, R. R., McDowell, W. *J. Radiochim.*, **1981**, *29*, 143.
32. Vernon, F.; Nyo, K. M. *Anal. Chim.*, **1977**, *93*, 203.
33. Rivas, B.L., Pereira, E., Reyes, P., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **1995**, *40*, 441.
34. Bartulín, J., Maturana, H.A., Rivas, B.L., Rodríguez, M.T., *An. Quim.* **1982**, *78*, 221.
35. Bartulín, J., Rivas, B.L., Péric, I.M., Angne, U., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **1985**, *30*, 3.
36. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Bartulín, J., Catalán, R., Péric, I.M., *Polym. Bull.*, **1986**, *16*, 305.
37. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Péric, I.M., Pereira, E., *Polym. Bull.*, **1996**, *37*, 191.
38. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Pereira, E., *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, *220*, 61.
39. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Pereira, E., *Angew. Makromol. Chem.*, **1995**, *230*, 89.
40. Maeda, H., Egawa, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, *33*, 1275.
41. Egawa, H., Maeda, H., *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *162*, 339.
42. Egawa, H., Nonaka, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *31*, 1677.
43. Egawa, H., Nonaka, T., Nakayama, M., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1988**, *25*, 1407.
44. Jese, L., Pillai, V.N.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *69*, 1855.
45. Jese, L., Pillai, V.N.R., *Polymer*, **1993**, *34*, 3963.
46. Mathew, B., Pillai, V.N.R., *Polym. Bull.*, **1991**, *26*, 603.
47. Mathew, B., Pillai, V.N.R., *Polym. Int.*, **1992**, *28*, 201.
48. Rivas, B.L., Villegas, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3356.
49. Rivas, B., Seguel, G., Geckeler, K., *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *251*, 97
50. Ahamadi, S., Batcheler, B., Koseoglu S.S., *J. Membrane Sci* **1994**, *89*, 257.
51. Tomida, T., Inoue, T., Tsuchiya, K., Masuda, S. *Ind. Eng. Chem.Res.* **1994**, *33*, 904.
52. Geckeler, K., Lange, G., Eberhardt, H., Bayer, E. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1883.
53. Spivakov, B.Ya., Geckeler, K., Bayer, E. *Nature* **1985**, *315*, 313.
54. Bayer, E., Eberhardt, H., Geckeler, K. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *97*, 217.
55. Bayer, E., Spivakov, B.Ya., Geckeler, K. *Polym. Bull.* **1985**, *13*, 307.
56. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Gallegos, P., Geckeler, K.E. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *13*, 1000.
57. Geckeler, K.E., Bayer, E., Spivakov, B.Ya., Shkinev, V.M., Voroveba, G.A., *Anal. Chim. Acta* **1986**, *189*, 285.
58. Shkinev, V.M., Voroveba, G.A., Spivakov, B.Ya., Geckeler, K.E., Bayer, E. *Sep. Sci. Technol.* **1987**, *22*, 2165.
59. Shkinev, V.M., Spivakov, B.Ya., Geckeler, K.E., Bayer, E. *Talanta* **1989**, *36*, 861.
60. Geckeler, K.E., Rivas, B.L., Zhou, R. *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *193*, 195.
61. Geckeler, K.E., Rivas, B.L., Zhou, R. *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *197*, 107.
62. Rivas, B.L., Geckeler, K.E. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *102*, 171.
63. Spivakov, B.Ya., Shkinev, V.M., Geckeler, K.E. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 632.
64. Geckeler, K.E., Zhou, R., Fink, A., Rivas, B.L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2191.
65. Spivakov, B.Ya., Shkinev, V.M., Golovanov, V.I., Bayer, E., Geckeler, K.E. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 357.
66. Rivas, B.L., Pooley, S.A., Soto, M., Geckeler, K.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *35*, 2461.
67. Asman, G., Sanli, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1115.
68. Rivas, B.L., Moreno-Villoslada, I. *Polym. Bull.* **1997**, *39*, 653.
69. Rivas, B.L., Pooley, S.A., Soto, M., Maturana, H.A., Geckeler, K.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 93.
70. Rivas, B.L., Schiappacasse, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *88*, 1698.
71. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Moreno-Villoslada, I., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 173.
72. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Gallegos, P., Geckeler, K.E., *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *13*, 1000.
73. Moreno-Villoslada, I., Rivas, B.L., *J. Membrane Sci.* **2003**, *215*, 195.
74. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Mondaca, M.A., Rivas, R.J., Saavedra, M.I., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 452.
75. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Horta, A., Renamayor C.S., *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 203.
76. Rivas, B.L., Schiappacasse, L.N., Pereira, E., Moreno-Villoslada, I. *Polymer* **2004**, *45*, 1771.
77. Rivas, B.L., Pereira, E., Gallegos, P., Geckeler, K.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2917.
78. Rivas, B.L., Pooley, S.A., Maureira, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2955.
79. Moreno-Villoslada, I., Miranda, V., Oyarzún, F., Hess, S., Luna, M. Rivas, B.L., *Bol.Soc.Chil.Quim* **2004**, *49*, 121.
80. Rivas, B.L., Pereira, E. *Macromol. Symposia (En prensa)*.